Rec'd PCT/PTO 24 MAR 2005

PCT/JP 03/12100

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

22.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 8月13日

RI GID 0 6 NOV 2003

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-293055

ViiiO PCT

[ST. 10/C]:

[JP2003-293055]

出 願 人 Applicant(s):

コニカミノルタホールディングス株式会社

シャープ株式会社

独立行政法人產業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年10月24日





【書類名】 特許願 【整理番号】 DKY01479 【提出日】 平成15年 8月13日 【あて先】 特許庁長官 殿 【国際特許分類】 B41J 2/01 【発明者】 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカテクノロジーセンター株式 会社内 【氏名】 西 泰男 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内 【氏名】 樋口 馨 【発明者】 【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内 【氏名】 村田 和広 【発明者】 【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内 【氏名】 横山 浩 【特許出願人】 【持分】 34/100 【識別番号】 000001270 【氏名又は名称】 コニカミノルタホールディングス株式会社 【特許出願人】 【持分】 33/100 【識別番号】 000005049 【氏名又は名称】 シャープ株式会社 【特許出願人】 【持分】 33/100 【識別番号】 301021533 【氏名又は名称】 独立行政法人 産業技術総合研究所 【代理人】 【識別番号】 100090033 【弁理士】 【氏名又は名称】 荒船 博司 【先の出願に基づく優先権主張】 【出願番号】 特願2002-278232 【出願日】 平成14年 9月24日 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 027188 【納付金額】 14,070円 【その他】 国等以外の全ての者の持分の割合 67/100 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1

【物件名】

【物件名】

図面 1

要約書

1

ページ: 2/E

【物件名】

委任状 1

【援用の表示】 平成15年8月5日付け提出のコニカミノルタホールディングス 株式会社の包括委任状を援用する。

【曹類名】特許請求の範囲

【請求項1】

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が30[μm]以下のノズルを有する液体 吐出ヘッドと、前記ノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、前記ノズル内の溶液に吐 出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備え、

前記ノズルの内部流路長をノズル先端部におけるノズルの内部直径の少なくとも10倍以上に設定したことを特徴とする液体吐出装置。

【請求項2】

前記ノズルの内部流路長をノズル先端部におけるノズルの内部直径の少なくとも50倍以上に設定したことを特徴とする請求項1記載の液体吐出装置。

【請求項3】

前記ノズルの内部流路長をノズル先端部におけるノズルの内部直径の少なくとも100倍以上に設定したことを特徴とする請求項1記載の液体吐出装置。

【請求項4】

前記ノズルの先端部でのノズルの壁面厚さをノズル先端部におけるノズルの内部直径と等しい長さ以下としたことを特徴とする請求項1,2又は3記載の液体吐出装置。

【請求項5】

前記ノズルの先端部でのノズルの壁面厚さをノズル先端部におけるノズルの内部直径と等 しい長さの1/4以下としたことを特徴とする請求項4記載の液体吐出装置。

【請求項6】

前記ノズルの表面の少なくとも先端部を撥水処理したことを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の液体吐出装置。

【請求項7】

前記ノズルの先端面をノズル内流路の中心線に対する傾斜面としたことを特徴とする請求 項1から6のいずれかに記載の液体吐出装置。

【請求項8】

前記ノズルの先端面の傾斜角度を、(当該傾斜面の法線が前記ノズル内流路の中心線と平行となる状態を90度とした場合に)30~45度の範囲としたことを特徴とする請求項7記載の液体吐出装置。

【請求項9】

前記ノズルの前記内部直径が $20[\mu m]$ 未満であることを特徴とする請求項1から8いずれかに記載の液体吐出装置。

【請求項10】

前記ノズルの前記内部直径が $10[\mu m]$ 以下であることを特徴とする請求項10記載の液体吐出装置。

【請求項11】

前記ノズルの前記内部直径が8 $[\mu m]$ 以下であることを特徴とする請求項10記載の液体吐出装置。

【請求項12】

前記ノズルの前記内部直径が4[µm]以下であることを特徴とする請求項11記載の液体吐出装置。

【請求項13】

前記吐出電圧印加手段の吐出電極を前記ノズルの後端部側に設けたことを特徴とする請求項1から12のいずれか一項に記載の液体吐出装置。

【曹類名】明細書

【発明の名称】液体吐出装置

【技術分野】

[0001]

本発明は、基材に液体を吐出する液体吐出装置に関する。

【背景技術】

[0002]

従来のインクジェット記録方式としては、圧電素子の振動によりインク流路を変形させることによりインク液滴を吐出させるピエゾ方式、インク流路ないに発熱体を設け、その発熱体を発熱させて気泡を発生させ、気泡によるインク流路内の圧力変化に応じてインク液滴を吐出させるサーマル方式、インク流路内のインクを帯電させてインクの静電吸引力によりインク液滴を吐出させる静電吸引方式が知られている(例えば、特許文献1,2参照)。

【特許文献1】特開平11-277747号公報 (第2図及び第3図)

【特許文献2】特開2000-127410号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0003]

しかしながら、上記各従来例には以下の問題ある。

(1) 微小液滴形成の限界と安定性

ノズル径が大きいため、ノズルから吐出される液滴の形状が安定しなく、且つ液面の微 小化に限界がある。

(2) 高印加電圧

微小液滴の吐出のためには、ノズルの吐出口の微細化を図ることが重要因子となってくるが、従来の静電吸引方式の原理では、ノズル径が大きいことにより、ノズル先端部の電界強度が弱く、液滴を吐出するのに必要な電界強度を得るために、高い吐出電圧(例えば2000[V]に近い非常に高い電圧)を印加する必要があった。従って、高い電圧を印加するために、電圧の駆動制御が高価になり、さらに、安全性の面からも問題があった。

[0004]

そこで、微小液滴を吐出可能な液体吐出装置を提供することを第一の目的とする。また同時に、安定した液滴を吐出することが可能な液体吐出装置を提供することを第二の目的とする。さらに、微小液滴を吐出可能で、且つ着弾精度のより液体吐出装置の提供を第三の目的とする。さらに、印加電圧を低減することを可能とし、安価で安全性の高い液体吐出装置を提供することを第四の目的とする。

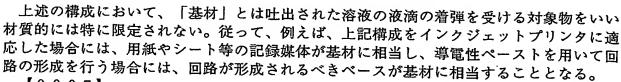
【課題を解決するための手段】

[0005]

請求項1記載の発明は、帯電した溶液の液滴を吐出する液体吐出装置であって、先端部から液滴を吐出する内部直径が30[μm]以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、を備え、吐出電圧印加手段の吐出電極をノズルの後端部側に設け、ノズルの内部流路長をノズル先端部におけるノズルの内部直径の少なくとも10倍以上に設定した、という構成を採っている。

以下、ノズル径という場合には、液滴を吐出する先端部におけるノズルの内部直径(ノズルの先端部の内部直径)を示すものとする。なお、ノズル内の液体吐出穴の断面形状は円形に限定されるものではない。例えば、液体吐出穴の断面形状が多角形、星形その他の形状である場合にはその断面形状の外接円が $30[\mu m]$ 以下となることを示すものとする。以下、ノズル径或いはノズルの先端部の内部直径という場合において、他の数値限定を行っている場合にも同様とする。また、ノズル半径という場合には、このノズル径(ノズルの先端部の内部直径)の1/2の長さを示すものとする。

[0006]



[0007]

上記各構成にあっては、ノズルの先端部に液滴の受け面が対向するように、ノズル又は基材が配置される。これら相互の位置関係を実現するための配置作業は、ノズルの移動又は基材の移動のいずれにより行っても良い。

そして、溶液供給手段により液体吐出ヘッド内に溶液が供給される。ノズル内の溶液は吐出を行うために帯電した状態にあることが要求される。なお、溶液の帯電に必要な電圧印加を行う帯電専用の電極を設けても良い。

そして、ノズル内において溶液が帯電することにより電界が集中し、溶液はノズル先端 部側への静電力を受け、ノズル先端部において溶液が盛り上がった状態(凸状メニスカス)が形成される。そして、溶液の静電力が凸状メニスカスにおける表面張力を上回ること により、凸状メニスカスの突出先端部から溶液の液滴が基材の受け面に対して垂直方向に 飛翔し、基材の受け面上には溶液のドットが形成される。

[0008]

上記構成にあっては、ノズルを従来にない超微細径とすることでノズル先端部に電界を 集中させて電界強度を高めることに特徴がある。ノズルの小径化に関しては後の記載により詳述する。かかる場合、ノズルの先端部に対向する対向電極がなくとも液滴の吐出を行うことが可能である。例えば、対向電極が存在しない状態で、ノズル先端部に対向させて基材を配置した場合、当該基材が導体である場合には、基材の受け面を基準としてノズル先端部の面対称となる位置に逆極性の鏡像電荷が誘導され、基材が絶縁体である場合には、基材の受け面を基準として基材の誘電率により定まる対称位置に逆極性の映像電荷が誘導される。そして、ノズル先端部に誘起される電荷と鏡像電荷又は映像電荷間での静電力により液滴の飛翔が行われる。

但し、本発明の構成は、対向電極を不要とすることを可能とするが、対向電極を併用しても構わない。対向電極を併用する場合には、当該対向電極の対向面に沿わせた状態で基材を配置すると共に対向電極の対向面がノズルからの液滴吐出方向に垂直に配置されることが望ましく、これにより、ノズルー対向電極間での電界による静電力を飛翔電極の誘導のために併用することも可能となるし、対向電極を接地すれば、帯電した液滴の電荷を空気中への放電に加え、対向電極を介して逃がすことができ、電荷の蓄積を低減する効果も得られるので、むしろ併用することが望ましい構成といえる。

[0009]

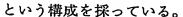
さらに、上記構成では、電界の集中効果を得るためにノズル径の超微細化を図っているが、さらにノズル先端部において溶液が強力な電界強度を得るためには、帯電状態となる液滴が細長くなること望ましい。そのためにはノズルの内部流路長を長く設定すれば良い。かかる観点からノズルの内部流路長と応答性の関係を比較試験により考察した結果、ノズルの内部流路長をノズルの内部直径の10倍としたところで応答性を向上させる結果が得られた。即ち、ノズルの内部流路長をノズルの内部直径の10倍以上とすることで微細ノズルにおける吐出の応答性の向上を図ることができる。

なお、ノズル内流路の流路長はより長いことが望ましいが、その製造の困難性や目詰まりによる吐出の安定性の低下等を考慮した値(内径に対する倍率)を選択することが望ましい。一例として、150倍程度を上限とする。

ここで、ノズルの内部流路長は、ノズルプレート上にノズルが設けられている液体吐出 ヘッドの場合には、ノズルプレート面からノズル先端までの距離Hをいう(図12参照)

[0010]

請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明と同様の構成を備えると共に、ノズルの内 部流路長をノズル先端部におけるノズルの内部直径の少なくとも50倍以上に設定にする、



上記構成では、請求項1記載の発明と同様の動作が行われると共に、ノズルの内部流路 長を内部直径の少なくとも50倍以上とすることで応答性の向上を図ると共により効果的に 電界の集中を図ることで、より微小な液滴の吐出を可能とする結果が得られた。

[0011]

請求項3記載の発明は、請求項1記載の発明と同様の構成を備えると共に、ノズルの内部流路長をノズル先端部におけるノズルの内部直径の少なくとも100倍以上に設定にする、という構成を採っている。

上記構成では、請求項1記載の発明と同様の動作が行われると共に、ノズルの内部流路長を内部直径の少なくとも100倍以上とすることで応答性及び吐出液滴の微小化の向上を図ると共により効果的に電界の集中を図ることで、より吐出位置の集中安定化を図ることを可能とする結果が得られた。

[0012]

請求項4記載の発明は、請求項1,2又は3記載の発明と同様の構成を備えると共に、 ノズルの先端部でのノズルの壁面厚さをノズル先端部におけるノズルの内部直径と等しい 長さ以下とする、という構成を採っている。

このため、ノズルの先端面の外径を内径の3倍以下とすることができ、当該先端面の面積の微外化を図ると共にシズルの内径を基準として先端面の大きさが規定されるので、メズルの内径の微細化に応じてノズル先端の外径を定義することができる。その結果、ノズル先端部に形成される吐出方向に突出する凸状のメニスカスの外径をノズル内径に応じて微小化することが可能となり、より効果的にメニスカス先端部に集中電界による吐出作用が集中し、応答性の向上と液滴微小化を可能とする。

[0013]

請求項5記載の発明は、請求項4記載の発明と同様の構成を備えると共に、ノズルの先端部でのノズルの壁面厚さをノズル先端部におけるノズルの内部直径と等しい長さの1/4以下とする、という構成を採っている。

このため、ノズルの先端面の外径を内径の1.5倍以下とすることができ、当該先端面の面積をより微小化すると共にノズルの内径を基準として先端面の大きさが規定されるので、ノズルの内径の微細化に応じてノズル先端の外径を定義することができる。その結果、ノズル先端部に形成される吐出方向に突出する凸状のメニスカスの外径をノズル内径に応じてさらに微小化することが可能となり、より効果的にメニスカス先端部に集中電界による吐出作用が集中し、さらなる応答性の向上と液滴微小化を可能とする。

[0014]

請求項6記載の発明は、請求項1から5のいずれかに記載の発明と同様の構成を備えると共に、ノズルの表面の少なくとも先端部を撥水処理する、という構成を採っている。

このため、ノズルの内径に応じた凸状メニスカスを形成することが可能となり、ノズル 先端の吐出穴の周囲の撥水性により、吐出側へ凸状となるメニスカスをより安定して形成 することが可能となるため、より効果的にメニスカス先端部に集中電界による吐出作用が 集中し、さらなる応答性の向上と液滴微小化を可能とする。

[0015]

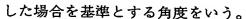
請求項7記載の発明は、請求項1から6のいずれかに記載の発明と同様の構成を備えると共に、ノズルの先端面をノズル内流路の中心線に対する傾斜面とする、という構成を採っている。

このため、傾斜面とノズルの側面とにより形成される鋭利な形状の吐出先端部側に溶液を集中させることができ、より効果的にメニスカス先端部に集中電界による吐出作用を集中させ、応答性の向上と液滴微小化を可能とする。

[0016]

請求項8記載の発明は、請求項7のいずれかに記載の発明と同様の構成を備えると共に、ノズルの先端面の傾斜角度を、30~45度の範囲とする、という構成を採っている。

上記「傾斜角度」とは、傾斜面の法線がノズル内流路の中心線と一致する状態を90度と



傾斜面の先端部に溶液を集中させることのみを考えれば、先端面の先端部が鋭利となる方向により傾斜している方が望ましいと考えられるが、この角度が小さすぎる場合には、先端部からの放電が生じやすくなり、電界の集中効果をかえって損ねることとなり得る。そこで、そのようなことがないように傾斜面の傾斜角度を30~45度の範囲とすることで、電界集中の項を損なうことなく応答性の向上と液滴微小化を可能とする。

[0017]

請求項 9 記載の発明は、請求項 1 から 8 いずれかに記載の発明と同様の構成を備えると共に、ノズル径を $20[\mu m]$ 未満とするいう構成を採り、請求項 1 0 記載の発明は、さらにノズル径を $10[\mu m]$ 未満とするという構成を採り、請求項 1 1 記載の発明は、さらにノズル径を $8[\mu m]$ 未満とするという構成を採り、請求項 1 2 記載の発明は、さらにノズル径を $4[\mu m]$ 未満とするという構成を採っている。

[0018]

ノズル径を $20[\mu n]$ 未満とすることにより、電界強度分布が狭くなる。このことにより、電界を集中させることができる。その結果、形成される液滴を微小で且つ形状の安定化したものとすることができる。また、液滴は、ノズルから吐出された直後、電界と電荷の間に働く静電力により加速されるが、ノズルから離れると電界は急激に低下するので、その後は、空気抵抗により減速する。しかしながら、微小液滴でかつ電界が集中した液滴は、対向電極に近づくにつれ、鏡像力により加速される。この空気抵抗による減速と鏡像力による加速とのバランスをとることにより、微小液滴を安定に飛翔させ、着弾精度を向上させることが可能となる。

また、ノズルの内部直径が8 $[\mu m]$ 以下であることが好ましい。ノズル径を8 $[\mu m]$ 以下とすることにより、さらに電界を集中させることが可能となり、さらなる液滴の微小化と、飛翔時に対向電極の距離の変動が電界強度分布に影響することを低減させることができるので、対向電極の位置精度や基材の特性や厚さの液滴形状への影響や着弾精度への影響を低減することができる。

さらに、電界集中の度合いが高まることにより、多ノズル化時のノズルの高密度化で課題となる電界クロストークの影響が軽減し、一層の高密度化が可能となる。

さらに、ノズルの内部直径が $4[\mu m]$ 以下とすることにより、顕著な電界の集中を図ることができ、最大電界強度を高くすることができ、形状の安定な液滴の超微小化と、液滴の初期吐出速度を大きくすることができる。これにより、飛翔安定性が向上することにより、着弾精度をさらに向上させ、吐出応答性を向上することができる。さらに、電界集中の度合いが高まることにより、多ノズル化時のノズルの高密度化で課題となる電界クロストークの影響が受けにくくなり、より一層の高密度化が可能となる。 また、上記構成において、ノズルの内部直径は $0.2[\mu m]$ より大きい方が望ましい。ノズルの内径を $0.2[\mu m]$ より大きくすることで、液滴の帯電効率を向上させることができる。

[0019]

請求項13記載の発明は、請求項1から12のいずれか一項に記載の発明と同様の構成 を備えると共に、吐出電圧印加手段の吐出電極をノズルの後端部側に設けた、という構成 を採っている。

上記構成では、吐出電極をノズル内流路の上流端部近傍に設けることにより、溶液の吐出を行う先端部から吐出電極を遠ざけることができ、電位の変化が絶えず行われる吐出電極による外乱の影響を低減し、安定した溶液の吐出が行われる。

[0020]

さらに、上記各請求項の構成において、

- (1)ノズルを電気絶縁材で形成し、ノズル内に吐出電圧印加用の電極を挿入あるいは当該電極として機能するメッキ形成を行うことが好ましい。
- (2)上記各請求項の構成又は上記(1)の構成において、ノズルを電気絶縁材で形成し、ノズル内に電極を挿入或いは電極としてのメッキ形成すると共にノズルの外側にも吐出

5/

用の電極を設けることが好ましい。

ノズルの外側の吐出用電極は、例えば、ノズルの先端側端面或いは、ノズルの先端部側の側面の全周若しくは一部に設けられる。

- (1)及び(2)により、上記各請求項による作用効果に加え、吐出力を向上させることができるので、ノズル径をさらに微細化しても、低電圧で液滴を吐出することができる。
- (3)上記各請求項の構成、上記(1)又は(2)の構成において、基材を導電性材料または絶縁性材料により形成することが好ましい。
- (4)上記各請求項の構成、上記(1)、(2)又は(3)の構成において、ノズルに印加する電圧Vを

【数1】

$$h\sqrt{\frac{\gamma\pi}{\varepsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2\varepsilon_0}} \tag{1}$$

で表される流域において駆動することが好ましい。

ただし、 γ : 溶液の表面張力 (N/m) 、 ϵ_0 : 真空の誘電率 (F/m) 、d : ノズル直径 (m) 、h : ノズルー基材間距離 (m) 、k : ノズル形状に依存する比例定数 (1.5 < k < 8.5) とする。

(5)上記各請求項の構成、上記(1)、(2)、(3)又は(4)の構成において、印加する吐出電圧が1000V以下であることが好ましい。

吐出電圧の上限値をこのように設定することにより、吐出制御を容易とすると共に装置 の耐久性の向上及び安全対策の実行により確実性の向上を容易に図ることが可能となる。

(6)上記各請求項の構成、上記(1)、(2)、(3)、(4)又は(5)の構成において、印加する吐出電圧が500V以下であることが好ましい。

吐出電圧の上限値をこのように設定することにより、吐出制御をより容易とすると共に 装置の耐久性のさらなる向上及び安全対策の実行により確実性のさらなる向上を容易に図 ることが可能となる。

- (7)上記各請求項の構成、上記(1)~(6)いずれかの構成において、ノズルと基材との距離が $500[\mu m]$ 以下とすることが、ノズル径を微細にした場合でも高い着弾精度を得ることができるので好ましい。
- (8)上記各請求項の構成、上記(1)~(7)いずれかの構成において、ノズル内の溶液に圧力を印加するように構成することが好ましい。
- (9)上記各請求項の構成、上記(1)~(8)いずれかの構成において、単一パルスによって吐出する場合、

【数2】

$$\tau = \frac{\mathcal{E}}{\sigma} \tag{2}$$

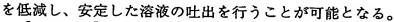
により決まる時定数 τ 以上のパルス幅 Δ tを印加する構成としても良い。ただし、 ϵ : 溶液の誘電率 (F/m) 、 σ : 溶液の導電率 (S/m) とする。

【発明の効果】

[0021]

本発明は、ノズル径の超微細化と共に、ノズル内流路長を内部直径の10倍以上に設定することにより、より強力な電界強度が得られが、液滴の吐出の応答性を向上させることが可能となる。

また、吐出電極をノズルの後端部側に設けることにより、溶液の吐出を行う先端部から吐出電極を遠ざけることができ、電位の変化が絶えず行われる吐出電極による外乱の影響



[0022]

また、本発明は、ノズルを従来にない超微細径とすることでノズル先端部に電界を集中させて電界強度を高めると共にその際に誘導される基材側の鏡像電荷或いは映像電荷までの間に生じる電界の静電力により液滴の飛翔を行っている。

従って、微細ノズルでありながら従来考えられていたよりも低電圧で液滴の吐出を行うことが可能となると共に、基材が導電体であっても絶縁体であっても良好に液滴の吐出を行うことが可能となる。また、対向電極の存在を不要とすることが可能となる。さらに、これにより、装置構成における備品点数の低減を図ることが可能となる。従って、本発明を業務用インクジェットシステムに適用した場合、システム全体の生産性の向上に貢献し、コスト低減をも図ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0023]

以下の各実施形態で説明する液体吐出装置のノズル径は、 $30[\mu m]$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $20[\mu m]$ 未満、さらに好ましくは $10[\mu m]$ 以下、さらに好ましくは $8[\mu m]$ 以下、さらに好ましくは $4[\mu m]$ 以下とすることが好ましい。また、ノズル径は、 $0.2[\mu m]$ より大きいことが好ましい。以下、ノズル径と電界強度との関係について、図 $1\sim 206$ を参照しながら以下に説明する。図 $1\sim 206$ に対応して、ノズル径を40.2,0.4,1,8, $20[\mu m]$ 及び参考として従来にて使用されているノズル径 $450[\mu m]$ の場合の電界強度分布を示す。

ここで、各図において、ノズル中心位置とは、ノズル先端の液体吐出孔の液体吐出面の中心位置を示す。また、各々の図の(a)は、ノズルと対向電極との距離が $2000[\mu\,m]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、(b)は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu\,m]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。なお、印加電圧は、各条件とも200[V]と一定にした。図中の分布線は、電荷強度が $1\times10^6[V/m]$ から $1\times10^7[V/m]$ までの範囲を示している

図7に、各条件下での最大電界強度を示す図表を示す。

図 $1 \sim 206$ から、ノズル径が ϕ $20[\mu m]$ (図 5)以上だと電界強度分布は広い面積に広がっていることが分かった。また、図 7 の図表から、ノズルと対向電極の距離が電界強度に影響していることも分かった。

これらのことから、ノズル径が $\phi8[\mu m]$ (図4)以下であると電界強度は集中すると共に、対向電極の距離の変動が電界強度分布にほとんど影響することがなくなる。従って、ノズル径が $\phi8[\mu m]$ 以下であれば、対向電極の位置精度及び基材の材料特性のバラ付きや厚さのバラツキの影響を受けずに安定した吐出が可能となる。 次に、上記ノズルのノズル径とノズルの先端位置に液面があるとした時の最大電界強度と強電界領域の関係を図8に示す。

図 8 に示すグラフから、ノズル径が ϕ 4 [μ m]以下になると、電界集中が極端に大きくなり最大電界強度を高くすることができるのが分かった。これによって、溶液の初期吐出速度を大きくすることができるので、液滴の飛翔安定性が増すと共に、ノズルの先端部での電荷の移動速度が増すために吐出応答性が向上する。

続いて、吐出した液滴における帯電可能な最大電荷量について、以下に説明する。液滴に帯電可能な電荷量は、液滴のレイリー分裂(レイリー限界)を考慮した以下の(3)式で示される。

【数3】

$$q = 8 \times \pi \times (\varepsilon_0 \times \gamma \times \frac{d_0^3}{8})^2 \tag{3}$$

ここで、q はレイリー限界を与える電荷量 (C) 、 ε o は真空の誘電率 (F/m) 、 γ は溶液の表面張力 (N/m) 、do は液滴の直径 (m) である。

上記(3)式で求められる電荷量 q がレイリー限界値に近いほど、同じ電界強度でも静電力が強く、吐出の安定性が向上するが、レイリー限界値に近すぎると、逆にノズルの液体吐出孔で溶液の霧散が発生してしまい、吐出安定性に欠けてしまう。

ここで、ノズルのノズル径とノズルの先端部で吐出する液滴が飛翔を開始する吐出開始電圧、該初期吐出液滴のレイリー限界での電圧値及び吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比との関係を示すグラフを図9に示す。

図 9 に示すグラフから、ノズル径が ϕ 0.2 [μ m]から ϕ 4 [μ m]の範囲において、吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比が0.6を超え、液滴の帯電効率が良い結果となっており、該範囲において安定した吐出が行えることが分かった。

例えば、図10に示すノズル径とメニスカス部の強電界(1×10^6 [V/m]以上)の領域の関係で表されるグラフでは、ノズル径が $\phi0.2$ [μ m]以下になると電界集中の領域が極端に狭くなることが示されている。このことから、吐出する液滴は、加速するためのエネルギーを十分に受けることができず飛翔安定性が低下することを示す。よって、ノズル径は $\phi0.2$ [μ m]より大きく設定することが好ましい。

[0024]

[液体吐出装置]

(液体吐出装置の全体構成)

以下、液体吐出装置について図11乃至図14に基づいて説明する。図11は後述する ノズル51に沿った液体吐出装置50の断面図である。

[0025]

この液体吐出装置 5 0 は、ノズルプレート 5 6 d上に設けられ、帯電可能な溶液の液滴をその先端部から吐出する超微細径のノズル 5 1 と、ノズル 5 1 の先端部に対向する対向面を有すると共にその対向面で液滴の着弾を受ける基材Kを支持する対向電極 2 3 と、ノズル 5 1 内の流路 5 2 に溶液を供給する溶液供給手段 5 3 と、ノズル 5 1 内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段 3 5 と、ノズル 5 1 内に溶液の吸引を行う溶液吸引手段 4 0 とを備えている。なお、上記ノズル 5 1 と溶液供給手段 5 3 の一部の構成と吐出電圧印加手段 3 5 の一部の構成はノズルプレート 5 6 により一体的に形成されている。

なお、説明の便宜上、図1ではノズル51の先端部が上方を向いた状態で図示されているが、実際上は、ノズル51が水平方向か或いはそれよりも下方、より望ましくは垂直下方に向けた状態で使用される。

[0026]

(溶液)

上記液体吐出装置20による吐出を行う溶液の例としては、無機液体としては、水、C OC12、HBr、HNO3、H3PO4、H2SO4、SOC12、SO2C12、FSO3Hな どが挙げられる。有機液体としては、メタノール、n-プロパノール、イソプロパノール 、n-ブタノール、2-メチルー1-プロパノール、tert-ブタノール、4-メチル -2-ペンタノール、ベンジルアルコール、 α ーテルピネオール、エチレングリコール、 グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのアルコール類;フェ ノール、oークレゾール、mークレゾール、pークレゾール、などのフェノール類;ジオ キサン、フルフラール、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチ ルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカ ルビトールアセテート、エピクロロヒドリンなどのエーテル類;アセトン、メチルエチル ケトン、2ーメチルー4ーペンタノン、アセトフェノンなどのケトン類;ギ酸、酢酸、ジ クロロ酢酸、トリクロロ酢酸などの脂肪酸類;ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢 酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸-n-ペンチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、マロン酸ジエチル、フタ ル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、セロ ソルプアセテート、ブチルカルビトールアセテート、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチ ル、シアノ酢酸エチルなどのエステル類;ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリ ル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、エチルア



[0027]

さらに、高電気伝導率の物質(銀粉等)が多く含まれるような導電性ペーストを溶液と して使用し、吐出を行う場合には、上述した液体に溶解又は分散させる目的物質としては 、ノズルで目詰まりを発生するような粗大粒子を除けば、特に制限されない。PDP、C RT、FEDなどの蛍光体としては、従来より知られているものを特に制限なく用いるこ とができる。例えば、赤色蛍光体として、(Y, Gd) BO3: Eu、YO3: Euなど、 緑色蛍光体として、Zn2SiO4:Mn、BaAl12O19:Mn、(Ba, Sr, Mg) O·α-Al₂O₃:Mnなど、青色蛍光体として、BaMgAl₁₄O₂₃:Eu、BaMg Al10O17: Euなどが挙げられる。上記の目的物質を記録媒体上に強固に接着させるた めに、各種バインダーを添加するのが好ましい。用いられるバインダーとしては、例えば 、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキ・ シエチルセルロース等のセルロースおよびその誘導体;アルキッド樹脂;ポリメタクリタ クリル酸、ポリメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート・メタクリル 酸共重合体、ラウリルメタクリレート・2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体な どの(メタ)アクリル樹脂およびその金属塩;ポリN-イソプロピルアクリルアミド、ポ リN, Nージメチルアクリルアミドなどのポリ (メタ) アクリルアミド樹脂;ポリスチレ ン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、スチレン・ イソプレン共重合体などのスチレン系樹脂;スチレン・n-ブチルメタクリレート共重合 体などのスチレン・アクリル樹脂;飽和、不飽和の各種ポリエステル樹脂;ポリプロピレ ン等のポリオレフィン系樹脂;ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ポリ マー;ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂;ポリカーボ ネート樹脂;エポキシ系樹脂;ポリウレタン系樹脂;ポリビニルホルマール、ポリビニル プチラール、ポリビニルアセタール等のポリアセタール樹脂;エチレン・酢酸ビニル共重 合体、エチレン・エチルアクリレート共重合樹脂などのポリエチレン系樹脂;ベンゾグア ナミン等のアミド樹脂;尿素樹脂;メラミン樹脂;ポリビニルアルコール樹脂及びそのア ニオンカチオン変性;ポリビニルピロリドンおよびその共重合体;ポリエチレンオキサイ ド、カルボキシル化ポリエチレンオキサイド等のアルキレンオキシド単独重合体、共重合 体及び架橋体;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレ ングリコール;ポリエーテルポリオール;SBR、NBRラテックス;デキストリン;ア ルギン酸ナトリウム;ゼラチン及びその誘導体、カゼイン、トロロアオイ、トラガントガ ム、プルラン、アラビアゴム、ローカストビーンガム、グアガム、ペクチン、カラギニン 、にかわ、アルブミン、各種澱粉類、コーンスターチ、こんにゃく、ふのり、寒天、大豆 蛋白等の天然或いは半合成樹脂;テルペン樹脂;ケトン樹脂;ロジン及びロジンエステル ;ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルフォン酸、ポリビ ニルスルフォン酸などを用いることができる。これらの樹脂は、ホモポリマーとしてだけ でなく、相溶する範囲でプレンドして用いても良い。

[0028]

液体吐出装置20をパターンニング方法として使用する場合には、代表的なものとしてはディスプレイ用途に使用することができる。具体的には、プラズマディスプレイの単光体の形成、プラズマディスプレイの明プの形成、プラズマディスプレイの電極の形成、CRTの蛍光体の形成、FED(フィールドエミッション型ディスプレイ)の蛍光体の形成、FEDのリブの形成、液晶ディスプレイ用カラーフィルター(RGB着色層、ブラタマトリクス層)、液晶ディスプレイ用スペーサー(ブラックスに対応したで降したができる。ここでいうリブとは一般的に同い、ドットパターン等)などが挙げることができる。ここでいうリブとは一般的に用いた。その他の用途としては、マイクロレンズ、半導体用途として磁性体、強誘電やの電性ペースト(配線、アンテナ)などのパターンニング塗布、グラフィック用途としては配りにでは、通常印刷、特殊媒体(フィルム、布、鋼板など)への印刷、曲面印刷、各種印刷版の版、加工用途としては粘着材、封止材などの本発明を用いた塗布、バイオ、医療用途としては医薬品(微量の成分を複数混合するような)、遺伝子診断用試料等の塗布等に応用することができる。

[0029]

(ノズル)

上記ノズル 5 1 は、後述するノズルプレート 5 6 c と共に一体的に形成されており、当該ノズルプレート 5 6 c の平板面上から垂直に立設されている。また、液滴の吐出時においては、ノズル 5 1 は、基材 K の受け面(液滴が着弾する面)に対して垂直に向けて使用される。さらに、ノズル 5 1 にはその先端部からノズルの中心に沿って貫通するノズル内流路 5 2 が形成されている。

[0030]

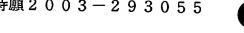
ノズル51について図12及び図13によりさらに詳説する。図12は、ノズル51の 先端部における各寸法を示す符号を表す説明図であり、図13(A)はノズル51の先端 部における撥水処理状態を示す説明図、図13(B)は撥水処理の他の例を示す説明図で ある。

また、ノズル 5 1 の根元の直径 D_{max} は $5[\mu_m]$ とし、ノズルの周面にテーパを形成している。

また、ノズル径は $0.2[\mu m]$ より大きいことが望ましい。なお、ノズル21の高さは、 $0[\mu m]$ でも構わない。

[0031]

さらに、ノズル51の高さ(後述する上面層 5 6 cの吐出側平面からの突出高さ)は100 $[\mu\Pi]$ に設定されており、その形状は限りなく円錐形に近い円錐台形に形成されている。そして、ノズル内流路 5 2 はノズル 5 1 とその下に位置するノズルプレート 5 6 c の平面部までを貫通して設けられているので、ノズル 5 1 の高さを上記値とすることによりノズル内流路 5 2 の流路長は100 $[\mu\Pi]$ 以上となる。このように、ノズル内流路 5 2 の流路長をノズル先端におけるノズルの内部直径の10倍以上、好ましくは50倍以上、より好ましくは100倍以上とすることにより、集中された電界から受ける吐出力をノズル 5 1 の先端部により効果的に集中させる。



また、ノズル51はその全体がノズルプレート56cと共に絶縁材料としてのガラスを 材料とし、フェムト秒レーザにより図示の形状及び寸法に形成した。

[0032]

また、図13 (A) に示すように、ノズル51の流路52を除く先端面上には撥水処理 膜51aが形成されている。この撥水処理膜51aは、一例として、アモルファスカーボ ンの蒸着により形成される。また、この撥水処理膜51aは、図13 (B) に示すように 、ノズル51の先端面だけではなくノズル51の表面全体に形成しても良い。

[0033]

なお、ノズル内流路52の形状は、図11に示すような、内径一定の直線状に形成しな くとも良い。例えば、図16(A)に示すように、ノズル内流路52の後述する溶液室5 4 側の端部における断面形状が丸みを帯びて形成されていても良い。また、図16 (B) に示すように、ノズル内流路52の後述する溶液室54側の端部における内径が吐出側端 部における内径と比して大きく設定され、ノズル内流路52の内面がテーパ周面形状に形 成されていても良い。さらに、図16(C)に示すように、ノズル内流路52の後述する 溶液室54側の端部のみがテーパ周面形状に形成されると共に当該テーパ周面よりも吐出 端部側は内径一定の直線状に形成されていても良い。

[0034]

(溶液供給手段)

溶液供給手段53は、液体吐出ヘッド56の内部であってノズル51の根元となる位置 に設けられると共にノズル内流路52に連通する溶液室54と、図示しない外部の溶液タ ンクから溶液室54に溶液を導く供給路57とを有している。

上記溶液タンクは、自重により緩やかな圧力で溶液室54への溶液の供給を行うために 、溶液タンクはノズルプレート56よりも高位置に配置される。

上述のように、溶液の供給には、液体吐出ヘッド56と供給タンクの配置位置による差 圧を利用しても良いが、溶液の供給は供給ポンプを用いても良い。その場合、供給ポンプ は、ノズル51の先端部まで溶液を供給し、当該先端部からこぼれ出さない範囲の供給圧 力を維持して溶液の供給を行う。ポンプシステムの設計にもよるが、基本的にはスタート 時に液体吐出ヘッド56に溶液を供給するときに稼動し、液体吐出ヘッド56から液体を 吐出し、それに応じた溶液の供給は、キャピラリ及び凸状メニスカス形成手段による液体 吐出ヘッド56内の容積変化及び供給ポンプの各圧力の最適化を図って溶液の供給が実施 される。

[0035]

(吐出電圧印加手段)

吐出電圧印加手段35は、ノズルプレート56の内部であってノズル51の後端部側, 即ち溶液室54とノズル内流路52との境界位置に設けられた吐出電圧印加用の吐出電極 58と、この吐出電極58に常時、直流のバイアス電圧を印加するバイアス電源30と、 吐出電極58にバイアス電圧に重畳して吐出に要する電位とする吐出パルス電圧を印加す る吐出電圧電源31と、を備えている。

[0036]

上記吐出電極58は、溶液室54内部において溶液に直接接触し、溶液を帯電させると 共に吐出電圧を印加する。

また、吐出電極58は、ノズルプレート面よりもノズル51の後端部(先端部と反対側 の端部)側に配置することで少しでも先端部から遠ざけ、印加される吐出パルス電圧の急 な電圧変化等によるノズル先端部への影響を低減させている。

上記バイアス電源30によるバイアス電圧は、溶液の吐出が行われない範囲で常時電圧 印加を行うことにより、吐出時に印加すべき電圧の幅を予め低減し、これによる吐出時の 反応性の向上を図っている。

[0037]

吐出電圧電源31は、溶液の吐出を行う際にのみパルス電圧を出力し、定常的に出力さ れているバイアス電圧に重畳させて吐出電極58に印加する。このときの重畳電圧Vは次

ページ: 11/

式 ((1)の右半分)の条件を満たすようにパルス電圧の値が設定されている。 【数 4】

$$h\sqrt{\frac{\gamma\pi}{\varepsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2\varepsilon_0}} \tag{1}$$

ただし、 γ :溶液の表面張力 (N/m)、 ϵ_0 :真空の誘電率 (F/m)、d: J ズル直径 <math>(m) 、h: J ズルー基材間距離 <math>(m) 、k: J ズル形状に依存する比例定数 <math>(1.5 < k < 8.5) とする。

一例を挙げると、バイアス電圧はDC300[V]で印加され、パルス電圧は100[V]で印される。従って、吐出の際の重畳電圧は400[V]となる。

[0038]

(液体吐出ヘッド)

液体吐出ヘッド56は、図11において最も下層に位置するベース層56aと、その上に位置する溶液の供給路を形成する流路層56bと、この流路層56bのさらに上に形成されるノズルプレート56cとを備え、流路層56bとノズルプレート56cとの間には前述した吐出電極58が介挿されている。

上記ペース層 5 6 a は、シリコン基板或いは絶縁性の高い樹脂又はセラミックにより形成され、その上にフォトレジスト層を形成すると共に供給路 5 7 及び溶液室 5 4 のパターンを現像・露光・溶解することにより絶縁樹脂層により供給路 5 7 及び溶液室 5 4 に従う部分のみを残して除去し、除去された部分に絶縁樹脂層を形成する。この絶縁樹脂層が流路層 5 6 b となる。そして、この絶縁樹脂層の上面に導電素材(例えばNiP)のメッキにより吐出電極 5 8 を形成する。さらにその上には、前述のようにフェムト秒レーザにより加工されたガラス材からなるノズルプレート 5 6 c が装備される。

そして、供給路57及び溶液室54のパターンに従う溶解可能な樹脂層を除去し、これら供給路57及び溶液室54が開通する。そして、最後に、ノズル51の先端部にアモルファスカーボンを蒸着により形成することで撥水処理膜51aが形成されてノズルプレート56cが完成する。

[0039]

なお、ノズルプレート56c及びノズル51の素材は、具体的には、エポキシ、PMMA、フェノール、ソーダガラス、石英ガラス等の絶縁材の他、Siのような半導体、Ni、SUS等のような導体であっても良い。但し、導体によりノズルプレート56c及びノズル51を形成した場合には、少なくともノズル51の先端部における先端部端面、より望ましくは先端部における周面については、絶縁材による被膜を設けることが望ましい。ノズル51を絶縁材から形成し又はその先端部表面に絶縁材被膜を形成することにより、溶液に対する吐出電圧印加時において、ノズル先端部から対向電極53への電流のリークを効果的に抑制することが可能となるからである。

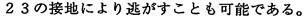
[0040]

(対向電極)

対向電極 23 は、ノズル 51 の突出方向に垂直な対向面を備えており、かかる対向面に沿うように基材 K の支持を行う。ノズル 51 の先端部から対向電極 23 の対向面までの距離は、一例としては $100[\mu m]$ に設定される。

また、この対向電極23は接地されているため、常時、接地電位を維持している。従って、パルス電圧の印加時にはノズル51の先端部と対向面との間に生じる電界による静電力により吐出された液滴を対向電極23側に誘導する。

なお、液体吐出装置50は、ノズル51の超微細化による当該ノズル51の先端部での電界集中により電界強度を高めることで液滴の吐出を行うことから、対向電極23による誘導がなくとも液滴の吐出を行うことは可能ではあるが、ノズル51と対向電極23との間での静電力による誘導が行われた方が望ましい。また、帯電した液滴の電荷を対向電極



[0041]

(液体吐出装置による微小液滴の吐出動作)

図14により液体吐出装置50の吐出動作の説明を行う。図14は溶液に印加される電圧との関係を示す説明図であって、図14(A)は吐出を行わない状態であり、図14(B)は吐出状態を示す

既に、ノズル内流路52には溶液が供給された状態にあり、かかる状態でバイアス電源30により吐出電極58を介してバイアス電圧が溶液に印加されている。かかる状態で、溶液は帯電すると共に、ノズル51の先端部において溶液による凹状に窪んだメニスカスが形成される(図14(A))。

そして、吐出電圧電源31により吐出パルス電圧が印加されると、ノズル51の先端部では集中された電界の電界強度による静電力により溶液がノズル51の先端側に誘導され、外部に突出した凸状メニスカスが形成されると共に、かかる凸状メニスカスの頂点により電界が集中し、ついには溶液の表面張力に抗して微小液滴が対向電極側に吐出される(図14(B))。

[0042]

上記液体吐出装置 5 0 は、従来にない微細径のノズル 5 1 により液滴の吐出を行うので、ノズル内流路 5 2 内で帯電した状態の溶液により電界が集中され、電界強度が高められる。このため、従来のように電界の集中化が行われない構造のノズル(例えば内径100[μm])では吐出に要する電圧が高くなり過ぎて事実上吐出不可能とされていた微細径でのノズルによる溶液の吐出を従来よりも低電圧で行うことを可能としている。

そして、微細径であるがために、ノズルコンダクタンスの低さによりその単位時間あたりの吐出流量を低減する制御を容易に行うことができると共に、パルス幅を狭めることなく十分に小さな液滴径(上記各条件によれば0.8[μm])による溶液の吐出を実現している

さらに、吐出される液滴は帯電されているので、微小の液滴であっても蒸気圧が低減され、蒸発を抑制することから液滴の質量の損失を低減し、飛翔の安定化を図り、液滴の着弾精度の低下を防止する。

[0043]

また、液体吐出装置 5 0 では、ノズル内流路長の内部直径の100倍以上に設定しているので、より効果的に電界を集中させる効果が得られ、液滴の吐出の応答性及び吐出液滴の微小化を図ると共により吐出位置の集中安定化を図ることを可能とする。

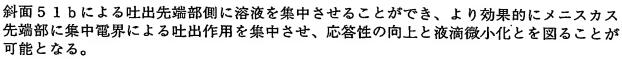
また、ノズル51の先端部での管の壁面厚さを内部直径DIと等しい長さ以下としているので、ノズル51の先端面の外径を内径の3倍以下とすることができ、凸状メニスカスの微小化により効果的にメニスカス先端部に集中電界による吐出作用の集中を図り、応答性の向上と液滴微小化を図ることができる。

さらに、ノズル51の表面の先端面を撥水処理膜51aを設けているので、ノズル51の内径に応じた凸状メニスカスを形成することが可能となり、より効果的にメニスカス先端部に集中電界による吐出作用が集中し、応答性の向上と液滴微小化とを図ることが可能となる。この場合、ノズル51の壁面厚さtを薄くしたことによる凸状メニスカスの微小化という意義は薄れるが、その場合であっても、万が一、溶液が撥水処理膜51a上まで広がった場合でも、先端面の範囲内に納めることができ、二段構えで凸状メニスカスの微小化を維持するという効果がある。

[0044]

(他のノズル形状)

ノズル 51 の先端形状については、図15 に示すように、ノズル 51 の先端面をノズル内流路 52 の中心線に対する傾斜面 51 b としても良い。かかる傾斜面 51 b の傾斜角度 θ (傾斜面 51 b の法線がノズル内流路の中心線と一致する場合を90度とする)は、30 45[°] の範囲が望ましく、ここでは40[°] とする。ノズル 51 の先端面をこのような角度範囲の傾斜面 51 b とすることにより、放電による電界集中の効果を損ねることなく、傾



[0045]

(その他)

なお、ノズル51にエレクトロウェッティング効果を得るために、ノズル51の外周に電極を設けるか、また或いは、ノズル内流路52の内面に電極を設け、その上から絶縁膜で被覆しても良い。そして、この電極に電圧を印加することで、吐出電極58により電圧が印加されている溶液に対して、エレクトロウェッティング効果によりノズル内流路52の内面のぬれ性を高めることができ、ノズル内流路52への溶液の供給を円滑に行うことができ、良好に吐出を行うと共に、吐出の応答性の向上を図ることが可能となる。

[0046]

[ノズルの比較試験1]

上述した液体吐出装置 50 とほぼ同一の液体吐出装置により、ノズルの各部の寸法を変えて所定の条件下で行った比較試験の結果を以下に説明する。図 17 は、比較試験結果を示す図表である。比較試験では、ノズルプレートの上面層(ノズルを含む)における D_{I} , D_{I} ,

No. 1

 $D_I = 1[\mu m], D_0 = 2[\mu m], D_{max} = 5[\mu m], H = 1[\mu m]$

No. 2

 $D_I = 1[\mu m], D_0 = 2[\mu m], D_{max} = 5[\mu m], H = 9[\mu m]$

No. 3

 $D_I = 1[\mu m], D_0 = 2[\mu m], D_{max} = 5[\mu m], H = 10[\mu m]$

No. 4

 $D_I = 1[\mu m], D_0 = 2[\mu m], D_{max} = 5[\mu m], H = 49[\mu m]$

No. 5

 $D_I = 1[\mu m], D_0 = 2[\mu m], D_{max} = 5[\mu m], H = 50[\mu m]$

No. 6

 $D_I = 1[\mu m], D_0 = 2[\mu m], D_{max} = 5[\mu m], H = 51[\mu m]$

No. 7

 $D_I = 1[\mu m], D_0 = 2[\mu m], D_{max} = 5[\mu m], H = 99[\mu m]$

No. 8

 $D_I = 1[\mu m], D_0 = 2[\mu m], D_{max} = 5[\mu m], H = 100[\mu m]$

[0047]

なお、上記条件以外は第一の実施形態で示した液体吐出装置 5 0 と同じ構成である。つまり、ノズル内流路及び吐出開口部の内部直径が1[μm]のノズルが使用されている。

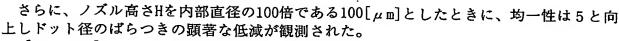
さらに、駆動条件としては、(1)吐出のトリガーとなるパルス電圧の周波数を1[kHz]として100回の吐出液滴をサンプリングし、(2)吐出電圧:バイアス電圧を300[V]、吐出パルス電圧を100[V]とし、(3)ノズル先端から対向電極までの距離 $100[\mu m]$ 、(4)溶液は水であり、その物性は粘性:8[cP]($8\times10^{-2}[Pa\cdot S]$),比抵抗: $10^8[\Omega cm]$,表面張力 $30\times10^{-3}[N/m]$ であり、(5) 基板をガラス基板としている。

上記条件の下で実体顕微鏡とデジタルカメラで撮影し、微小化及び均一性を評価した。 また、最も均一性の良いものを5とする段階的評価を行った。

[0048]

その結果、ノズル高さHを内部直径の10倍である $10[\mu m]$ としたときに、吐出液滴径をノズル内部直径と等しい $1[\mu m]$ まで微小化し、均一性は3の向上が観測された。

さらに、ノズル高さHを内部直径の50倍である50[μ m]としたときに、吐出液滴径をノズル内部直径よりも微小な0.8[μ m]まで微小化し、均一性は4と向上しドット径のばらつきの顕著な低減が観測された。



[0049]

[ノズルの比較試験2]

上述した液体吐出装置 5 0 とほぼ同一の液体吐出装置により、ノズルの各部の設計条件を変えて所定の駆動条件下で行った比較試験の結果を以下に説明する。図 1 8 は、比較試験結果を示す図表である。比較試験では、ノズルプレートの上面層(ノズルを含む)におけるDr,t(図 1 2 参照)の値を以下に示す各寸法となるように且つノズル先端の傾斜面の傾斜角度が以下に示す角度となるようにガラス材料からフェムト秒レーザにより加工し、且つ撥水処理膜を形成しないものと図 1 3 (A)のように形成するものと図 1 3 (B)のように形成するものとにより九種類の対象について比較を行ったものである。

No. 1

 $D_I=1[\mu m],\ t=2[\mu m],\ H=10[\mu m]、撥水処理膜:無し,傾斜角度90[°](傾斜無し)$

No. 2

Dr=1[μm], t=1[μm], H=10[μm]、撥水処理膜:無し,傾斜角度90[°](傾斜無し)

No. 3

 $D_I = 1[\mu m]$, $t = 0.2[\mu m]$, $H = 10[\mu m]$ 、撥水処理膜:無し,傾斜角度90[°](傾斜無し)

No. 4

 $D_I=1[\mu\,m]$, $t=1[\mu\,m]$, $H=10[\mu\,m]$ 、撥水処理膜:先端面のみ(図13(A)),傾斜角度90[゜](傾斜無し)

No. 5

 $D_I = 1[\mu m]$, $t = 0.2[\mu m]$, $H = 10[\mu m]$ 、撥水処理膜:先端面+外周面(図 1 3 (B)),傾斜角度90[°](傾斜無し)

No. 6

 $D_I = 1[\mu m]$, $t = 2[\mu m]$, $H = 10[\mu m]$ 、撥水処理膜:先端面+外周面(図13 (B)), 傾斜角度90[°] (傾斜無し)

No. 7

 $D_I = 1[\mu m]$, $t = 1[\mu m]$, $H = 10[\mu m]$ 、撥水処理膜:先端面+外周面(図13(B)),傾斜角度40[°]

No. 8

 $D_I=1$ [μ m], t=0.2[μ m], H=10[μ m]、撥水処理膜:先端面+外周面(図 1 3 (B)),傾斜角度40[°](傾斜無し)

No. 9

 $D_I = 1$ [μm], t = 0.2[μm], H = 10[μm]、撥水処理膜:先端面+外周面(図 1 3 (B)),傾斜角度20[°](傾斜無し)

[0050]

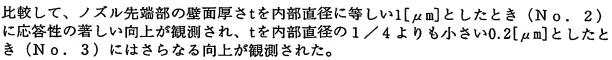
なお、上記条件以外は第一の実施形態で示した液体吐出装置 5 0 と同じ構成である。つまり、ノズル内流路及び吐出開口部の内部直径が1[μm]のノズルが使用されている。

さらに、駆動条件としては、(1)吐出のトリガーとなるパルス電圧の周波数を1[kHz]として100回の吐出液滴をサンプリングし、(2)吐出電圧:バイアス電圧を300[V]、吐出パルス電圧を100[V]とし、(3) ノズル先端から対向電極までの距離 $100[\mu m]$ 、(4) 溶液は水であり、その物性は粘性:8[cP]($8\times10^{-2}[Pa\cdot S]$),比抵抗: $10^8[\Omega cm]$,表面張力 $30\times10^{-3}[N/m]$ であり、(5) 基板をガラス基板としている。

上記条件の下で実体顕微鏡とデジタルカメラで撮影し、応答性評価1が標準で、最も応答性の良いものを5とする段階的評価を行った。

[0051]

その結果、ノズル先端部の壁面厚さtが内部直径よりも大きな2[μm]としたNo. 1と



[0052]

また、撥水処理膜を設けていないNo.2と比較して、ノズル先端面にのみ撥水処理膜を設けた場合 (No.4) に応答性の向上が観測された。

さらに、撥水処理膜を設けていないNo.3と比較して、ノズル先端面及び外周面に撥水処理膜を設けた場合(No.5)に著しい応答性の向上が観測された。

[0053]

また、ノズル先端面に傾斜面の傾斜角度を90[°](傾斜無し)とするNo.5と比較して、ノズル先端面に傾斜面の傾斜角度を40[°]とする場合(No.8)に最も良好且つ著しい応答性の向上が観測された。

一方、傾斜面を有さないNo.5と比較して、ノズル先端面に傾斜面の傾斜角度を20[°]とする場合(No.9)には応答性の低下が観測された。これは、傾斜角が小さくなる(先端がより鋭角となる)と放電しやすい傾向にあり、その影響画発生したことが原因と考えられる。

[0054]

[液体吐出装置の理論説明]

以下に、本発明による液体吐出の理論説明及びこれに基づく基本例の説明を行う。なお、以下に説明する理論及び基本例におけるノズルの構造、各部の素材及び吐出液体の特性、ノズル周囲に付加する構成、吐出動作に関する制御条件等全ての内容は、可能な限り上述した実施形態中に適用しても良いことはいうまでもない。

[0055]

(印加電圧低下および微少液滴量の安定吐出実現の方策)

従前は以下の条件式により定まる範囲を超えて液滴の吐出は不可能と考えられていた。 【数 5 】

$$d < \frac{\lambda_c}{2}$$
 (4)

 λc は静電吸引力によりノズル先端部からの液滴の吐出を可能とするための溶液液面における成長波長 (m) であり、 $\lambda c = 2\pi \gamma h^2/\epsilon_0 V^2$ で求められる。

【数6】

$$d < \frac{\pi \gamma h^2}{\varepsilon_0 V^2} \tag{5}$$

【数7】

$$V < h \sqrt{\frac{\pi \gamma}{\varepsilon_0 d}} \tag{6}$$

本発明では、静電吸引型インクジェット方式において果たすノズルの役割を再考察し、 従来吐出不可能として試みられていなかった領域において、マクスウェル力などを利用す ることで、微小液滴を形成することができる。

このような駆動電圧低下および微少量吐出実現の方策のための吐出条件等を近似的に表す式を導出したので以下に述べる。

以下の説明は、上記各本発明の実施形態で説明した液体吐出装置に適用可能である。 いま、内径 d のノズルに導電性溶液を注入し、基材としての無限平板導体から h の高さ に垂直に位置させたと仮定する。この様子を図19に示す。このとき、ノズル先端部に誘起される電荷は、ノズル先端の半球部に集中すると仮定し、以下の式で近似的に表される

【数8】

$$Q = 2\pi\varepsilon_0 \alpha V d \tag{7}$$

ここで、Q: ノズル先端部に誘起される電荷 (C) 、 $\epsilon_0:$ 真空の誘電率 (F/m) 、 $\epsilon:$ 基材の誘電率 (F/m) 、h: ノズルー基材間距離 (m) 、d: ノズル内部の直径 (m) 、V: ノズルに印加する総電圧 (V) である。 $\alpha:$ ノズル形状などに依存する比例定数で、 $1\sim1.5$ 程度の値を取り、特にd<<hのときほぼ1程度となる。

[0056]

また、基材としての基板が導体基板の場合、基板内の対称位置に反対の符号を持つ鏡像 電荷Q'が誘導されると考えられる。基板が絶縁体の場合は、誘電率によって定まる対称 位置に同様に反対符号の映像電荷Q'が誘導される。

ところで、ノズル先端部に於ける凸状メニスカスの先端部の電界強度 $E_{loc.}$ [V/m]は、凸状メニスカス先端部の曲率半径をR[m]と仮定すると、

【数9】

$$E_{loc} = \frac{V}{kR} \tag{8}$$

で与えられる。ここで k : 比例定数で、ノズル形状などにより異なるが、 $1.5\sim8.5$ 程度の値をとり、多くの場合5程度と考えられる。 (P. J. Birdseye and D.A. Smith, Surface Science, 23 (1970) 198-210)。

今簡単のため、d/2=Rとする。これは、ノズル先端部に表面張力で導電性溶液がノズルの半径と同じ半径を持つ半球形状に盛り上がっている状態に相当する。

ノズル先端の液体に働く圧力のバランスを考える。まず、静電的な圧力は、ノズル先端部の液面積を $S[n^2]$ とすると、

【数10】

$$P_e = \frac{Q}{S} E_{loc} \approx \frac{Q}{\pi d^2 / 2} E_{loc}$$
 (9)

(7)、(8)、(9)式より $\alpha=1$ とおいて、【数11】

$$P_e = \frac{2\varepsilon_0 V}{d/2} \cdot \frac{V}{k \cdot d/2} = \frac{8\varepsilon_0 V^2}{k \cdot d^2} \tag{10}$$

と表される。

[0057]

一方、ノズル先端部に於ける液体の表面張力をPsとすると、

【数12】

$$P_{s} = \frac{4\gamma}{d} \tag{11}$$

ここで、γ :表面張力 (N/m) 、である。

静電的な力により流体の吐出が起こる条件は、静電的な力が表面張力を上回る条件なので

【数13】

$$P_e > P_s$$
 (12)

となる。十分に小さいノズル直径dをもちいることで、静電的な圧力が、表面張力を上回らせる事が可能である。

この関係式より、Vとdの関係を求めると、

【数14】

$$V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\varepsilon_0}}$$
 (13)

が吐出の最低電圧を与える。すなわち、式(6)および式(13)より、

【数15】

$$h\sqrt{\frac{\gamma\pi}{\varepsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2\varepsilon_0}} \tag{1}$$

が、本発明の動作電圧となる。

[0058]

ある内径 d のノズルに対し、吐出限界電圧 V c の依存性を前述した図 9 に示す。この図より、微細ノズルによる電界の集中効果を考慮すると、吐出開始電圧は、ノズル径の減少に伴い低下する事が明らかになった。

従来の電界に対する考え方、すなわちノズルに印加する電圧と対向電極間の距離によって定義される電界のみを考慮した場合では、微細ノズルになるに従い、吐出に必要な電圧は増加する。一方、局所電界強度に注目すれば、微細ノズル化により吐出電圧の低下が可能となる。

[0059]

静電吸引による吐出は、ノズル端部における液体(溶液)の帯電が基本である。帯電の 速度は誘電緩和によって決まる時定数程度と考えられる。

【数16】

$$\tau = \frac{\varepsilon}{\sigma} \tag{2}$$

ここで、 ε : 溶液の誘電率 (F/m)、 σ : 溶液の導電率 (S/m) である。溶液の比誘電率 ε 10、導電率を 10^{-6} S/m を仮定すると、 $\tau=1.854\times10^{-5}$ secとなる。あるいは、臨界周波数をfc[Hz]とすると、

【数17】

$$f_c = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{14}$$

となる。このfcよりも早い周波数の電界の変化に対しては、応答できず吐出は不可能にな 出証特2003-3087986



ると考えられる。上記の例について見積もると、周波数としては10 kHz程度となる。このとき、ノズル半径 2μ m、電圧500V弱の場合、ノズル内流量Gは 10^{-13} m 3 /sと見積もることができるが、上記の例の液体の場合、10kHzでの吐出が可能なので、1周期での最小吐出量は10 fl(フェムトリットル、1 fl:10 - 1 fl)程度を達成できる。

[0060]

なお、各上記本実施の形態においては、図19に示したようにノズル先端部に於ける電界の集中効果と、対向基板に誘起される鏡像力の作用を特徴とする。このため、先行技術のように基板または基板支持体を導電性にすることや、これら基板または基板支持体への電圧の印加は必ずしも必要はない。すなわち、基板として絶縁性のガラス基板、ポリイミドなどのプラスチック基板、セラミックス基板、半導体基板などを用いることが可能である。

また、上記各実施形態において電極への印加電圧はプラス、マイナスのどちらでも良い。

さらに、ノズルと基材との距離は、500[μm]以下に保つことにより、溶液の吐出を容易にすることができる。また、図示しないが、ノズル位置検出によるフィードバック制御を行い、ノズルを基材に対し一定に保つようにすることが望ましい。

また、基材を、導電性または絶縁性の基材ホルダーに裁置して保持するようにしても良い。

[0061]

図20は、本発明の他の基本例の一例としての液体吐出装置のノズル部分の側面断面図を示したものである。ノズル1の側面部には電極15が設けられており、ノズル内溶液3との間に制御された電圧が印加される。この電極15の目的は、Electrowetting 効果を制御するための電極である。十分な電場がノズルを構成する絶縁体にかかる場合この電極がなくとも<math>Electrowetting効果は起こると期待される。しかし、本基本例では、より積極的にこの電極を用いて制御することで、吐出制御の役割も果たすようにしたものである。ノズル1を絶縁体で構成し、先端部におけるノズルの管が 1μ m、ノズル内径が 2μ m、印加電圧が300Vの場合、約30気圧のElectrowetting効果になる。この圧力は、吐出のためには、不十分であるが溶液のノズル先端部への供給の点からは意味があり、この制御電極により吐出の制御が可能と考えられる。

[0062]

前述した図9は、本発明における吐出開始電圧のノズル径依存性を示したものである。 液体吐出装置として、図11に示すものを用いた。微細ノズルになるに従い吐出開始電圧 が低下し、従来より低電圧で吐出可能なことが明らかになった。

[0063]

上記各実施形態において、溶液吐出の条件は、ノズル基材間距離(h)、印加電圧の振幅 (V)、印加電圧振動数 (f) のそれぞれの関数になり、それぞれにある一定の条件を満たすことが吐出条件として必要になる。逆にどれか一つの条件を満たさない場合他のパラメーターを変更する必要がある。

[0064]

この様子を図21を用いて説明する。

まず吐出のためには、それ以上の電界でないと吐出しないというある一定の臨界電界Ecが存在する。この臨界電界は、ノズル径、溶液の表面張力、粘性などによって変わってくる値で、Ec以下での吐出は困難である。臨界電界Ec以上すなわち吐出可能電界強度において、ノズル基材間距離(h)と印加電圧の振幅(V)の間には、おおむね比例の関係が生じ、ノズルー基材間距離を縮めた場合、臨界印加電圧 V を小さくする事が出来る。

逆に、ノズル基材間距離 h を極端に離し、印加電圧 V を大きくした場合、仮に同じ電界強度を保ったとしても、コロナ放電による作用などによって、流体液滴の破裂すなわちバーストが生じてしまう。

【図面の簡単な説明】

[0065]





- 【図1】 ノズル径を ϕ 0.2 $[\mu m]$ とした場合の電界強度分布を示し、図1 (a) はノズルと対向電極との距離が2000 $[\mu m]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図1 (b) は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu m]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。
- 【図2】ノズル径を ϕ 0.4 [μ m]とした場合の電界強度分布を示し、図2 (a) はノズルと対向電極との距離が2000[μ m]に設定されたときの電界強度分布を示し、図2 (b) は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu$ m]に設定されたときの電界強度分布を示す。
- 【図3】 ノズル径を ϕ 1 $[\mu m]$ とした場合の電界強度分布を示し、図3 (a) はノズルと対向電極との距離が2000 $[\mu m]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図3 (b) は、ノズルと対向電極との距離が100 $[\mu m]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。
- 【図4】ノズル径を ϕ 8 [μ m]とした場合の電界強度分布を示し、図4 (a) はノズルと対向電極との距離が2000[μ m]に設定されたときの電界強度分布を示し、図4 (b) は、ノズルと対向電極との距離が100[μ m]に設定されたときの電界強度分布を示す。
- 【図5】ノズル径を ϕ 20 [μ m]とした場合の電界強度分布を示し、図5 (a) はノズルと対向電極との距離が2000[μ m]に設定されたときの電界強度分布を示し、図5 (b) は、ノズルと対向電極との距離が100[μ m]に設定されたときの電界強度分布を示す。
- 【図 6 】 ノズル径を ϕ 50 $[\mu m]$ とした場合の電界強度分布を示し、図 6 (a) はノズルと対向電極との距離が2000 $[\mu m]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図 6 (b) は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu m]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。
 - 【図7】図1~図6の各条件下での最大電界強度を示す図表を示す。
- 【図8】ノズルのノズル径のメニスカス部の最大電界強度と強電界領域の関係を示す線図である。
- 【図9】ノズルのノズル径とメニスカス部で吐出する液滴が飛翔を開始する吐出開始電圧、該初期吐出液滴のレイリー限界での電圧値及び吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比との関係を示す線図である。.
 - 【図10】ノズル径とメニスカス部の強電界の領域の関係で表されるグラフである。
 - 【図11】ノズルに沿った液体吐出装置の断面図である。
 - 【図12】ノズルの先端部における各寸法を示す符号を表す説明図である。
- 【図13】図13 (A) はノズルの先端部における撥水処理状態を示す説明図、図13 (B) は撥水処理の他の例を示す説明図である。
- 【図14】溶液に印加される電圧との関係を示す説明図であって、図14 (A) は吐出を行わない状態であり、図14 (B) は吐出状態を示す。
- 【図15】先端に傾斜面を設けた他のノズルの例を示す説明図である。
- 【図16】ノズル内流路の他の形状の例を示す一部切り欠いた斜視図であり、図16
- (A) は溶液室側に丸みを設けた例であり、図16 (B) は流路内壁面をテーパ周面とした例であり、図16 (C) はテーパ周面と直線状の流路とを組み合わせた例を示す。
- 【図17】ノズルの各部の寸法を変えて所定の条件下で行った比較試験の結果を示す 図表である。
- 【図18】ノズルの各部の寸法を変えて所定の条件下で行った比較試験の結果を示す 図表である。
- 【図19】本発明の実施の形態として、ノズルの電界強度の計算を説明するために示 したものである。
- 【図20】本発明の一例としての液体吐出装置の側面断面図を示したものである。
- 【図21】本発明の実施の形態の液体吐出装置における距離-電圧の関係による吐出





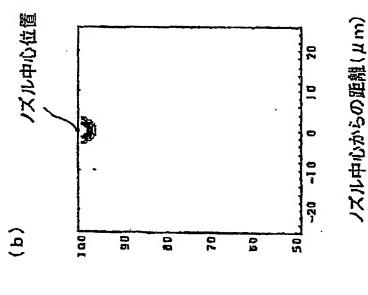
条件を説明した図である。

【符号の説明】

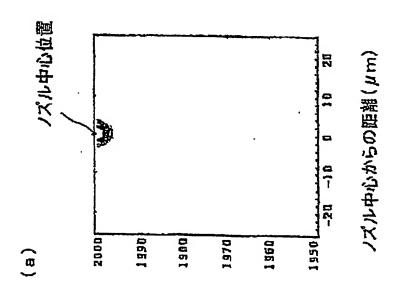
[0066]

- 1 ノズル
- 3 流体 (溶液)
- 13 基板
- 15 ノズル外側の電極
- 35 吐出電圧印加手段
- 50 液体吐出装置
- 51 ノズル
- 51a 傾斜面
- 51b 撥水処理膜
- 53 溶液供給手段
- 58 吐出電極
- K 基材

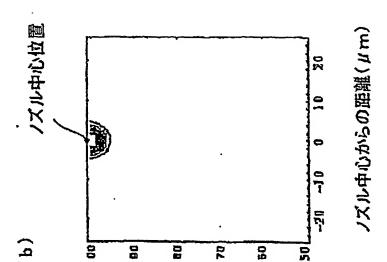
【書類名】図面 【図1】



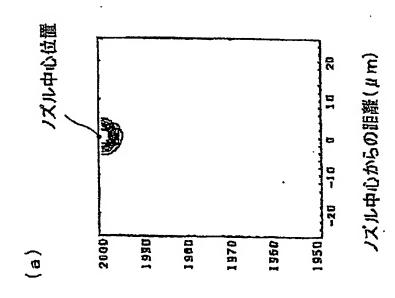
(mょ)麹虱のる(4)動面向校



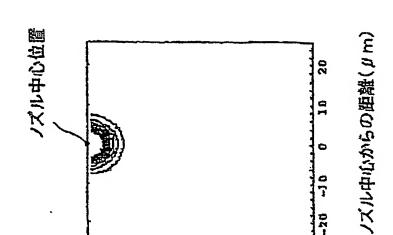
(m 1) 端盟のる小西宮向校



(mu)共国団のからは野神内校



(m1) 類頭のられ動電向校



(mu) 瓣頭のる小郵面向校

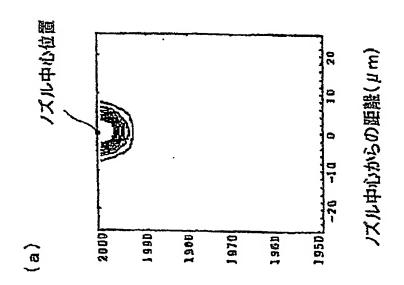
00

1 00 1

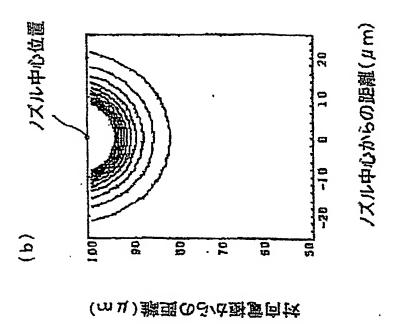
B

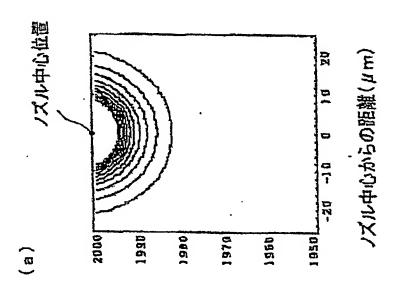
02

99

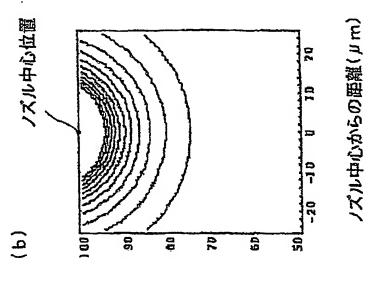


(m以) 鑑頭のる小動電向校

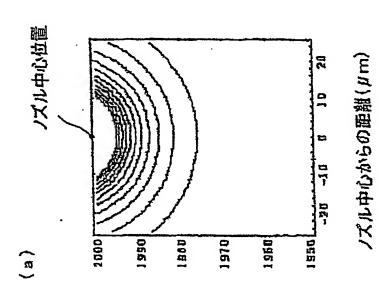




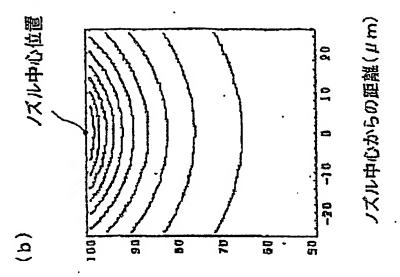
(mu) 麴頭のされ郵習向校



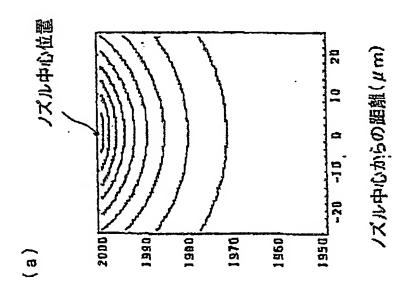
(mu)識函の6体函電向校



(m以)雛或のされ郵雷向校



対向電極からの距離(μm)

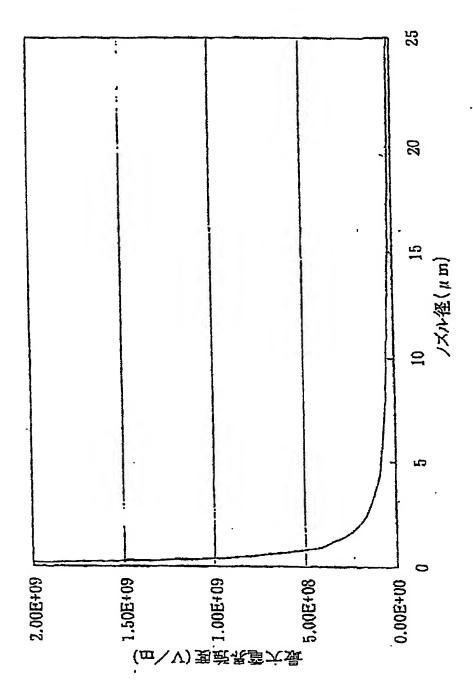


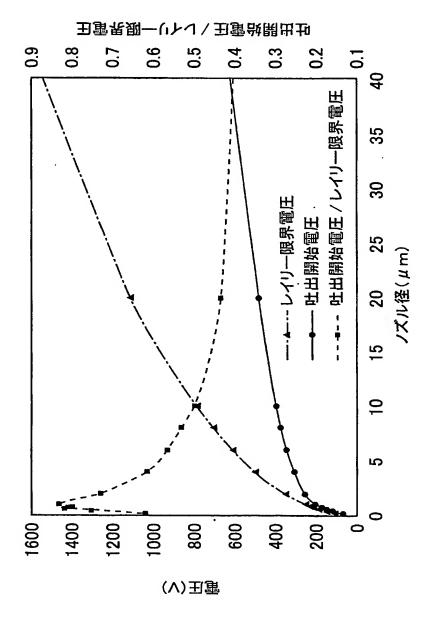
(mu)鱧弱の5小砂蟹向枝

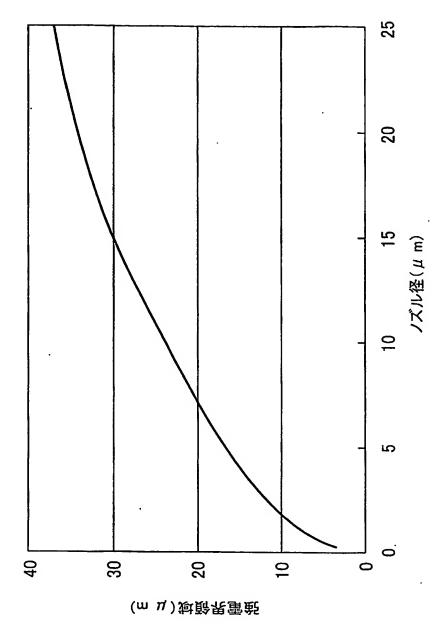
【図7】

ノズル径	最大電界強	変動率	
_(μm)	‡° † ν 7° 100 (μm)	‡ + γγγ 2000 (μm)	(%)
0.2	2.001×10^9	2.00005×10^9	0.05
0.4	1.001×10^{9}	1.00005×10^{9}	0.09
1	0.401002×10^9	0.40005×10^9	0.24
8	0.0510196×10^9	0.05005×10^9	1.94
20	0.0210476×10^{9}	0.0200501×10^9	4.98
50	$0.009111111 \times 10^{9}$	0.00805×10^{9}	13.18

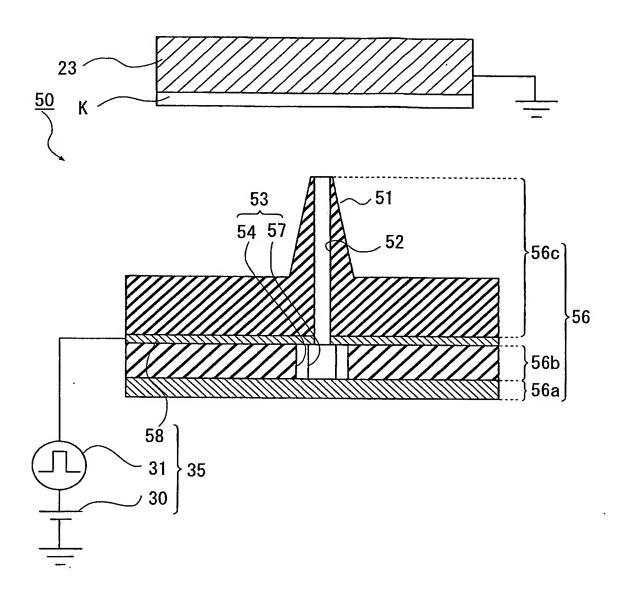




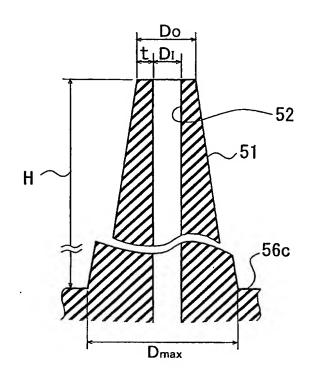




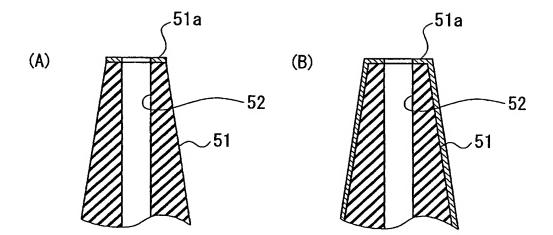
【図11】



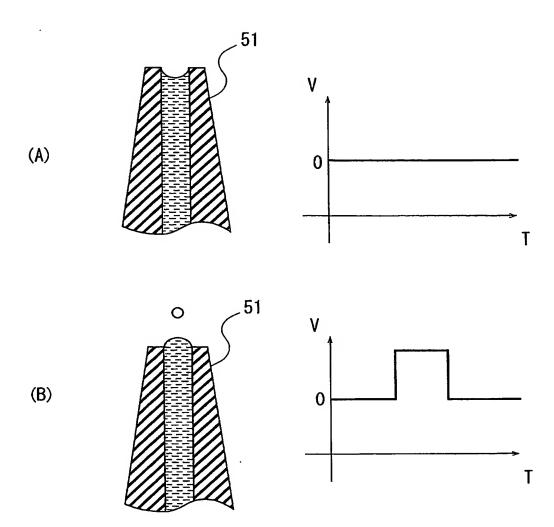




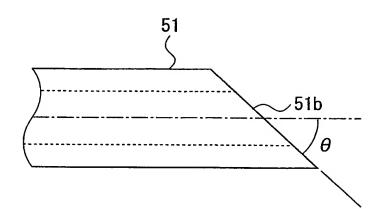
【図13】



【図14】

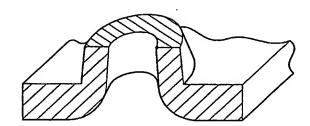


【図15】

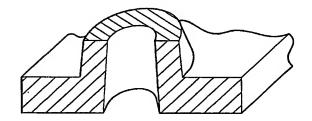




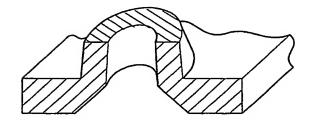




(B)



(C)



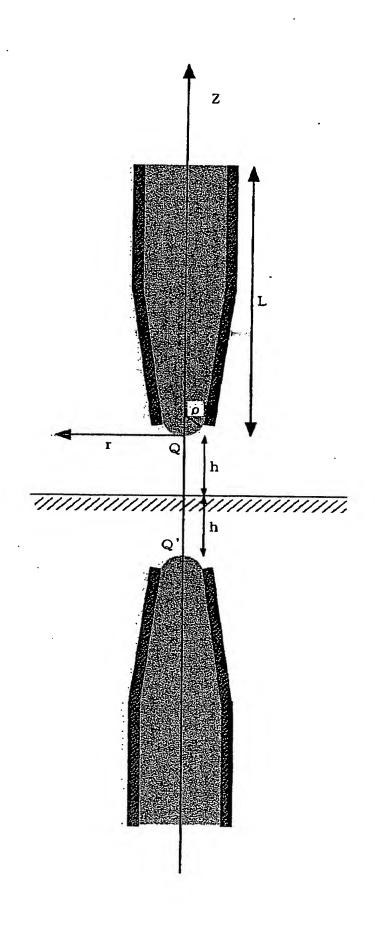
【図17】

No.	Dı(μm)	Do(μm)	D _{max} (μm)	H(μm)	均一性
1	1	2	5	1	1
2	1	2	5	9	2
3	1	2	5	10	3
4	1	2	5	49	3
5	1	2	5	50	4
6	1	2	5	51	4
7	1	2	5	99	4
8	1	2	5	100	5

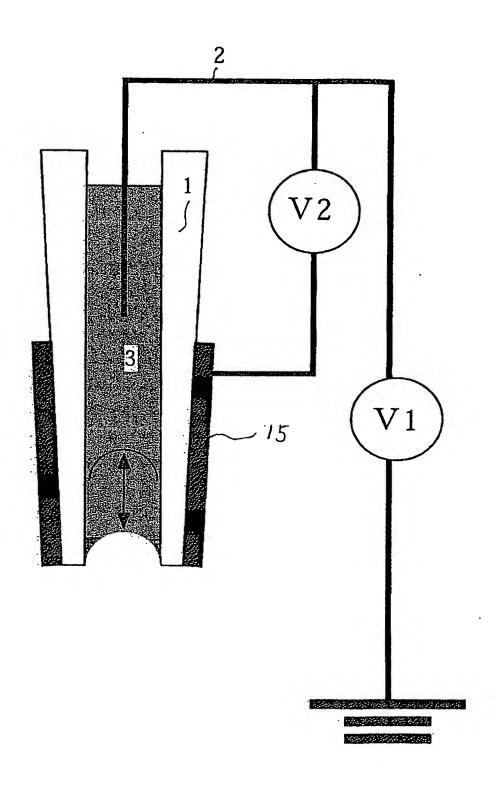
【図18】

No.	Dı(μm)	t(μm)	撥水処理	ノズル先端 形状角度(゜)	応答性
1	1	2	なし	90	1 .
2	1	1	なし	90	3
3	1	0. 2	なし	90	3. 5
4	1	1	1	90	3. 5
5	1	0. 2	2	90	4. 0
6	1	2	2	90	2
7	1	1	2	40	4. 0
8	1	0. 2	2	40	5. 0
9	1	0. 2	2	20	3. 0

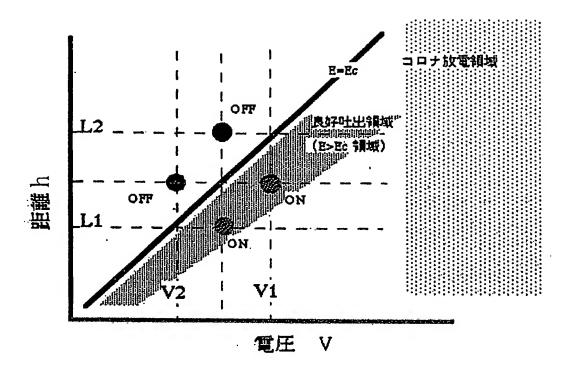
[図19]



【図20】



【図21】





【曹類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は、微小液滴の吐出の応答性の向上を課題とする。

【解決手段】 帯電した溶液の液滴を吐出する液体吐出装置 50 であって、液滴の吐出を受ける受け面を有する基材にその先端部を対向させて配置されると共に当該先端部から液滴を吐出する超微細径のノズル 51と、このノズル内に溶液を供給する溶液供給手段 53と、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段 35とを備え、吐出電圧印加手段の吐出電極 58をノズルの後端部側に設け、ノズルの内部流路長を内部直径の少なくとも10倍以上に設定する、という構成を採っている。

【選択図】 図11



出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 [変更理由]

2003年 8月 4日

名称変更

住 所 氏 名

氏 名

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 コニカミノルタホールディングス株式会社

2. 変更年月日 [変更理由]

2003年 8月21日

住所変更

住 所 東京都千

東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

コニカミノルタホールディングス株式会社



特願2003-293055

出願人履歴情報

識別番号

[000005049]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 1990年 8月29日

新規登録

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

氏 名 シャープ株式会社

特願2003-293055

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日 [変更理由]

住所氏名

2001年 4月 2日

新規登録

東京都千代田区霞が関1-3-1 独立行政法人産業技術総合研究所